

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-194830

(P2001-194830A)

(43) 公開日 平成13年7月19日 (2001.7.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 3 G 9/097		C 0 9 B 45/14	A
C 0 9 B 45/14		45/22	
45/22		G 0 3 G 9/08	3 6 5
G 0 3 G 9/08	3 6 5		3 4 4

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2000-330588 (P2000-330588)

(22) 出願日 平成12年10月30日 (2000. 10. 30)

(31) 優先権主張番号 特願平11-310183

(32) 優先日 平成11年10月29日 (1999. 10. 29)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 大久保 信之

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72) 発明者 小沼 努

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(74) 代理人 100090538

弁理士 西山 恵三 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、定着性及び非オフセット性のバランスに優れ、かつ、いかなる環境下においてもかぶりの少ない高品質の画像を長期間に渡って得ることができるトナーを提供することにある。

【解決手段】 重合体成分を有する結着樹脂とワックスと有機金属化合物とを少なくとも含有するトナーにおいて、有機金属化合物は、1以上のアルキル基と、鉄原子と結合可能な2個の水酸基を有するモノアゾ化合物より生成され得るアゾ鉄化合物であり、ワックスを前記結着樹脂100質量部に対して0.2～20質量部含有し、且つ、前記ワックスは融点が異なるか、組成が異なる2種類以上のワックスを含有する構成とした。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 重合体成分を有する結着樹脂とワックスと有機金属化合物を少なくとも含有するトナーであって、前記有機金属化合物は、1以上のアルキル基と、鉄原子と結合可能な2個の水酸基を有するモノアゾ化合物より生成され得るアゾ鉄化合物であり、前記ワックスを前記結着樹脂 100 質量部に対して 0.2～20 質量部含有し、且つ、前記ワックスは融点の異なる2種類のワックスを少なくとも含有することを特徴とするトナー。

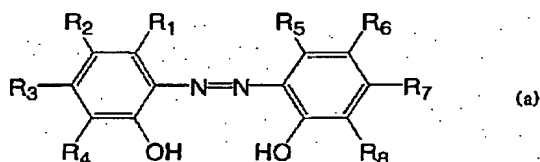
【請求項 2】 前記2種類のワックスの融点の差は 10～100℃であることを特徴とする請求項1記載のトナー。

【請求項 3】 重合体成分を有する結着樹脂とワックスと有機金属化合物とを少なくとも含有するトナーであって、前記有機金属化合物は、1以上のアルキル基と、鉄原子と結合可能な2個の水酸基を有するモノアゾ化合物より生成され得るアゾ鉄化合物であり、前記ワックスは前記結着樹脂 100 質量部に対して 0.2～20 質量部含有し、且つ、前記ワックスは組成の異なる2種類のワックスを少なくとも含有することを特徴とするトナー。

【請求項 4】 前記アゾ鉄化合物が結晶性であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のトナー。

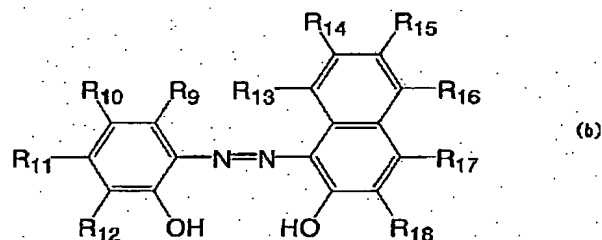
【請求項 5】 前記モノアゾ化合物が下記一般式 (a)、(b)、(c) のいずれかで表せることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載のトナー。

## 【外 1】



(式中  $R_1 \sim R_8$  はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基を表し、 $R_1 \sim R_8$  のうち少なくとも一つがアルキル基である。)

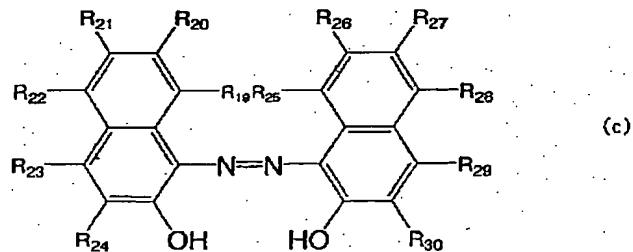
## 【外 2】



(式中  $R_9 \sim R_{18}$  はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基を表し、 $R_9 \sim R_{18}$  のうち少なくとも一つがアルキル基である。)

## 【外 3】

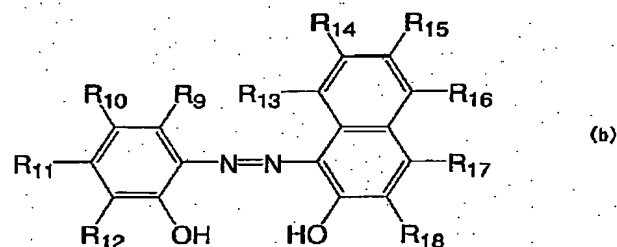
\*



\* (式中  $R_{19} \sim R_{30}$  はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基を表し、 $R_{19} \sim R_{30}$  のうち少なくとも一つがアルキル基である。)

【請求項 6】 前記モノアゾ化合物が下記一般式 (b) で表されることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載のトナー。

## 【外 4】



(式中  $R_9 \sim R_{18}$  はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基を表し、 $R_{13} \sim R_{18}$  のうち少なくとも一つがアルキル基である。)

【請求項 7】 前記モノアゾ化合物が炭素数 4～12 のアルキル基を置換基として有することを特徴とする請求項1乃至6に記載のトナー。

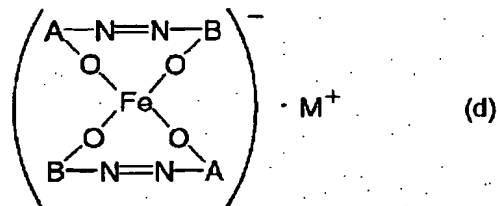
【請求項 8】 前記モノアゾ化合物が炭素数 6～10 のアルキル基を置換基として有することを特徴とする請求項7に記載のトナー。

【請求項 9】 前記モノアゾ化合物が炭素数 4～12 の3級アルキル基を置換基として有することを特徴とする請求項7に記載のトナー。

【請求項 10】 前記モノアゾ化合物が炭素数 6～10 の3級アルキル基を置換基として有することを特徴とする請求項9に記載のトナー。

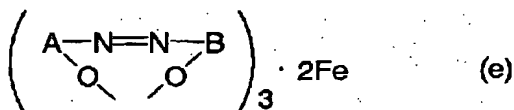
【請求項 11】 前記アゾ鉄化合物は下記一般式 (d)、(e) または (f) で表されることを特徴とする請求項1乃至10のいずれかに記載のトナー。

## 【外 5】

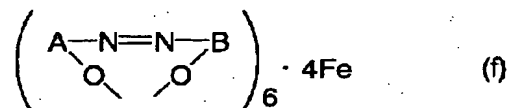


## 【外 6】

3



【外7】



(式(d)、(e)、(f)中A、Bはそれぞれ独立して10  
 てo-フェニレンまたは1,2-ナフチレンを表し、少なくともAまたはBのいずれかに1以上のアルキル基を有する。また、A、Bはそれぞれハロゲン原子を置換基としてさらに有していてもよい。Mはカチオンであり、水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、有機アンモニウムイオンを表す。)

【請求項12】 前記アゾ鉄化合物が前記結着樹脂10  
 0質量部に対し0.1~10質量部含有されていることを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載のトナー。

【請求項13】 前記ワックスの25℃における針入度  
 が10mm未満であることを特徴とする請求項1乃至12のいずれかに記載のトナー。

【請求項14】 前記ワックスのゲルパーミエーション  
 クロマトグラフィー(GPC)により測定される数平均分子量がポリエチレン換算で、100乃至3000の範囲であることを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電  
 記録法、磁気記録法、トナージェット方式などの画像形成方法において用いられるトナーに関し、形成された顕  
 画像を記録材に加熱定着させる定着方式に供されるトナーに関する。

【0002】

【従来の技術】トナーは、現像されるべき静電潜像の極  
 性に応じて、正または負の電荷を有する必要がある。トナーに電荷を保有せしめるためには、トナー成分である  
 樹脂の摩擦帯電性を利用することも出来るが、この方法  
 40 40  
 ではトナーの帯電が安定しないので、濃度の立ち上がり  
 が遅く、かぶり易い。そこで、所望の摩擦帯電性をトナーに付与するために帯電制御剤を添加することが行われて  
 いる。

【0003】今日、当該技術分野で知られている帯電制  
 御剤としては、負摩擦帯電性帯電制御剤として、モノア  
 ザ染料の金属錯塩、ヒドロキシカルボン酸、ジカルボン  
 酸、芳香族ジオール等の金属錯塩、酸成分を含む樹脂等  
 が知られている。正摩擦帯電性帯電制御剤として、ニグ  
 ロシン染料、アジン染料、トリフェニルメタン系染顔  
 50 50

4

料、4級アンモニウム塩、4級アンモニウム塩を側鎖に  
 有するポリマー等が知られている。

【0004】しかしながら、これらの帯電制御剤は、画  
 像濃度とかぶりのバランスが取りにくい、高温環境で、  
 十分な画像濃度を得にくい、樹脂への分散性が悪い、保  
 存安定性、定着性、耐オフセット性に悪影響を与えるとい  
 う欠点を有しており、性能的に不十分なものが多い。

【0005】従来、芳香族カルボン酸類の金属錯体・金  
 属塩は、特開昭53-127726号公報、特開昭57-  
 111541号公報、特開昭57-124357号公  
 報、特開昭57-104940号公報、特開昭61-6  
 9073号公報、特開昭61-73963号公報、特開  
 昭61-267058号公報、特開昭62-10515  
 6号公報、特開昭62-145255号公報、特開昭6  
 2-163061号公報、特開昭63-208865号  
 公報、特開平3-276166号公報、特開平4-84  
 141号公報、特開平8-160668号公報、特開平  
 9-169919号公報を始めとして、いくつかの提案  
 がなされている。しかしながら、これらの公報に提案さ  
 れているのは、摩擦帯電付与という観点からはいずれも  
 優れたものであるが、簡易な現像器構成で環境変動、経  
 時、使用状況に関わらず、安定した現像性の得られるも  
 のは少ない。また、補給を繰り返し長期耐久時において  
 も安定した現像性が得られるものも少ない。更に、他の  
 原材料の影響があり、他の原材料への制約が発生するも  
 のも多い。

【0006】また、特開平11-7164号公報に開示  
 されているアモルファス状の金属錯塩は、トナー中での  
 分散性、及び帯電性には優れたものであるが、比較的軟  
 らかいために、トナーの長期の使用によって感光体にト  
 ナーが付着したりトナーの劣化が進んで現像性が徐々に  
 低下する場合があった。

【0007】以上のような全ての項目において満足する  
 ものは無いのが現状である。

【0008】また、トナーに要求される性能のうち最も  
 重要なものに、定着性能がある。定着工程に関しては、  
 種々の方法や装置が開発されているが、現在最も一般的  
 な方法は熱ローラーによる圧着加熱方式である。この加  
 熱ローラーによる圧着加熱方式は、トナーに対し離型性  
 を有する材料で表面を形成した熱ローラーの表面に被定  
 着シートのトナー像面を加圧下で接触しながら通過せし  
 めることにより定着を行うものである。この方法は熱ロー  
 ーラーの表面と被定着シートのトナー像とが加圧下で接  
 触するため、トナー像を被定着シート上に融着する際の  
 熱効率が極めて良好であり、迅速に定着を行うことがで  
 き、高速度電子写真複写機において非常に有効である。

【0009】従来、定着ローラー表面にトナーを付着さ  
 せない目的で、例えばローラー表面をトナーに対して離  
 型性の優れた材料、シリコンゴムやフッ素系樹脂など  
 で形成し、さらにその表面にオフセット防止剤及びロー

ラー表面の疲労を防止するためにシリコンオイルの如き離型性の良い液体の薄膜でローラー表面を被覆することが行われている。しかしながら、この方法はトナーのオフセットを防止する点では有効であるが、オフセット防止用液体を供給するための装置が必要なため、定着装置が複雑になる等の問題点を有している。

【0010】そこでシリコンオイル供給装置などを用いないで、替わりにトナー中から加熱時にオフセット防止用液体を供給しようという考えから、トナー中に低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン等の離型剤を添加する方法が提案されている。充分な効果を出すために多量にこのような添加剤を加えると、感光体へのフィルムングやキャリアやスリーブなどのトナー担持体表面を汚染し、画像が劣化し実用上問題となる。そこで画像を劣化させない程度に少量の離型剤をトナー中に添加し、若干の離型性オイルの供給もしくはオフセットしたトナーを、巻き取り式の例えばウェブの如き部材を用いた装置でクリーニングする装置を併用することが行われている。

【0011】しかし最近の小型化、軽量化、高信頼性の要求を考慮するとこれらの補助的な装置すら除去することが好ましい。

【0012】トナー中に離型剤としてワックスを含有させることは知られている。例えば、特開昭52-3304号公報、特開昭52-3305号公報、特開昭57-52574号公報等の技術が開示されている。

【0013】これらのワックス類は、トナーの低温時や高温時の耐オフセット性の向上のために用いられている。しかしながら、これらの性能を向上させる反面、耐ブロッキング性を悪化させたり、現像性が悪化したりしていた。

【0014】また、低温領域から高温領域にかけて、よりワックス添加の効果を発揮させるために2種類以上のワックスを含有するトナーとして、例えば特公昭52-3305号公報、特開昭58-215659号公報、特開昭62-100775号公報、特開平4-124676号公報、特開平4-299357号公報、特開平4-362953号公報、特開平5-197192号公報等の技術が開示されている。

【0015】しかし、これらのトナーにおいても、すべての性能を満足しうるものはなく、何らかの問題点を生じていた。例えば、耐高温オフセット性や現像性は優れているが低温定着性が今一步であったり、耐低温オフセット性や低温定着性には優れているが、耐ブロッキング性にやや劣り、現像性が低下するなどの弊害があったり、低温時と高温時の耐オフセット性が両立できなかったり、遊離ワックス成分によるトナーコート不均一の為にブロッコが発生し、画像欠陥を生じたり、画像上にカブリが生じたりしていた。

【0016】また、特開平8-278657号公報、特

開平8-334919号公報、特開平8-334920号公報などには、低温定着性及び耐オフセット性に優れたトナーを得るために、2種類のワックス成分をトナーに含むことが提案されている。

【0017】しかしながら、これらの離型剤を使ったトナーでは確かに低温定着性と高温オフセット性の幅は拡大するものの、各々のワックス成分をトナー中に均一に分散させることが困難であり、分散不良に伴うかぶりの増大や現像性の悪化を起こす場合があった。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、定着性及び非オフセット性のバランスに優れたトナーであり、かつ、いかなる環境下においてもかぶりの少ない高品質の画像を長期間に渡って得ることができるトナーを提供することにある。

【0019】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討の結果、アゾ鉄化合物と、特定の性質を有するワックスとを用いることにより、トナーの帯電の立ち上がりの良さ、高帯電性、定着性、耐オフセット性を維持しつつ、高湿環境下で放置した場合にも高い帯電性をトナーに付与することができ、また、低温環境下において帯電過剰となることのないトナーを得ることができることを見出した。

【0020】すなわち、本発明は以下の通りである。

(1) 重合体成分を有する結着樹脂とワックスと有機金属化合物とを少なくとも含有するトナーであって、前記有機金属化合物は、1以上のアルキル基と、鉄原子と結合可能な2個の水酸基を有するモノアゾ化合物より生成され得るアゾ鉄化合物であり、前記ワックスを前記結着樹脂100質量部に対して0.2～20質量部含有し、且つ、前記ワックスは融点の異なる2種類のワックスを少なくとも含有することを特徴とするトナー。

(2) 前記2種類のワックスの融点の差は10～100℃であることを特徴とする(1)のトナー。

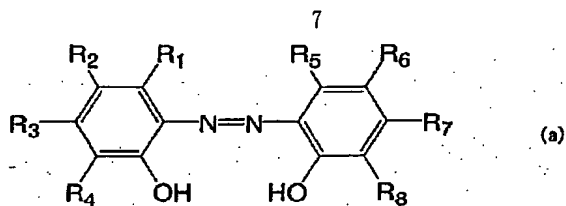
(3) 重合体成分を有する結着樹脂とワックスと有機金属化合物とを少なくとも含有するトナーであって、前記有機金属化合物は、1以上のアルキル基と、鉄原子と結合可能な2個の水酸基を有するモノアゾ化合物より生成され得るアゾ鉄化合物であり、前記ワックスを前記結着樹脂100質量部に対して0.2～20質量部含有し、且つ、前記ワックスは組成の異なる2種類のワックスを少なくとも含有することを特徴とするトナー。

(4) 前記アゾ鉄化合物が結晶性であることを特徴とする(1)～(3)のいずれかのトナー。

(5) 前記モノアゾ化合物が下記一般式(a)、

(b)、(c)のいずれかで表せることを特徴とする(1)～(4)のトナー。

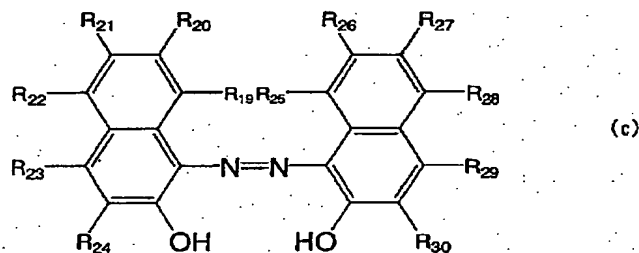
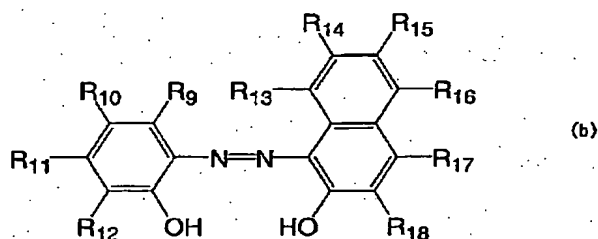
【外8】



【0021】（式中 $R_1 \sim R_8$ はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基を表し、 $R_1 \sim R_8$ のうち少なくとも一つがアルキル基である。）

【外9】

\* 10



【0023】（式中 $R_{19} \sim R_{30}$ はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基を表し、 $R_{19} \sim R_{30}$ のうち少なくとも一つがアルキル基である。）

（6）前記モノアゾ化合物が炭素数4～12のアルキル基を置換基として有することを特徴とする（1）～

（4）のいずれかのトナー。

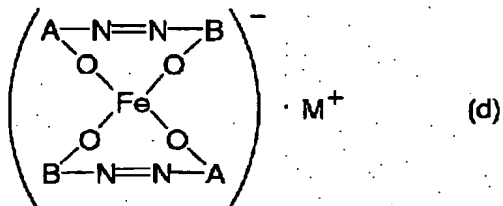
（7）前記モノアゾ化合物が炭素数6～10のアルキル基を置換基として有することを特徴とする（6）のトナー。

（8）前記モノアゾ化合物が炭素数4～12の3級アルキル基を置換基として有することを特徴とする（6）のトナー。

（9）前記モノアゾ化合物が炭素数6～10の3級アルキル基を置換基として有することを特徴とする（8）のトナー。

（10）前記アゾ鉄化合物は下記一般式（d）、（e）または（f）で表されることを特徴とする（1）～（9）のいずれかのトナー。

【外11】

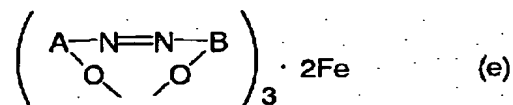


\* 【0022】（式中 $R_9 \sim R_{18}$ はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基を表し、 $R_9 \sim R_{18}$ のうち少なくとも一つがアルキル基である。）

【外10】

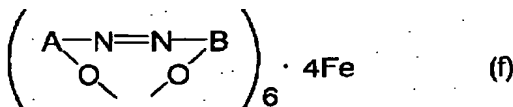
※ 【0024】

【外12】



【0025】

【外13】



【0026】（式（d）、（e）、（f）中A、Bはそれぞれ独立してo-フェニレンまたは1,2-ナフチレンを表し、少なくともAまたはBのいずれかに1以上のアルキル基を有する。また、A、Bはそれぞれハロゲン原子を置換基としてさらに有していてもよい。Mはカチオンであり、水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、有機アンモニウムイオンを表す。）

（11）前記アゾ鉄化合物が前記結着樹脂100質量部に対し0.1～10質量部含有されていることを特徴とする（1）～（10）のいずれかのトナー。（12）前記ワックスの25℃における針入度が1.0mm未満であることを特徴とする（1）～（11）のいずれかのトナー。

(13) 前記ワックスのゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定される数平均分子量がポリエチレン換算で、100乃至3000の範囲であることを特徴とする(1)～(12)のいずれかのトナー。

#### 【0027】

【発明の実施の形態】本発明者らは、前記アゾ鉄化合物と、融点の相違している2種類のワックス、または、組成成分の相違している2種類のワックスを用いることにより、帯電の立ち上がりの良さ、高帯電性、定着性、耐オフセット性を保持しつつ、高湿環境の放置においても高い帯電性を有することができ、また、低湿環境においても帯電過剰となることのないトナーを得ることが出来ることを見出した。

【0028】本発明で用いられるアゾ鉄化合物はトナー中での分散性が良好であり、トナーの帯電量分布を均一とすることができ、安定した帯電の立ち上がりや良好な現像性をトナーに付与することができる。本発明に使用するアゾ鉄化合物は、2種類以上の融点の異なるワックス、または、2種類以上の組成の異なるワックスと用いると、優れた効果が得られる。すなわち、上記のような2種類のワックスにより、トナーを可塑化する効果と離型作用を与える効果が程良く調整することが出来るようになり、可塑化されたトナー中にアゾ鉄化合物がよりよく分散されるようになるため、アゾ鉄化合物の帯電性を与える効果もより鮮明に発揮される様になるためである。

【0029】また、本発明のアゾ鉄化合物は良好に分散されると、帯電能力が更に向上することができるが、しかしながら、一般にアゾ化合物は良好に分散されると離型性を低下させる様に作用させる場合があり、離型性を高度に保つためにはワックス成分により離型作用を補償することが好ましいためである。

#### 【0030】(1) アゾ鉄化合物

まず、本発明に用いられるアゾ鉄化合物について説明する。本発明に用いられるアゾ鉄化合物は、1以上のアルキル基と、鉄原子と結合可能な2個の水酸基を有するモノアゾ化合物より生成され得るアゾ鉄化合物である。このアゾ鉄化合物は上記モノアゾ化合物の各水酸基が鉄原子にそれぞれ配位した化合物であって、鉄錯体、鉄錯塩、あるいはこれらの混合物である。

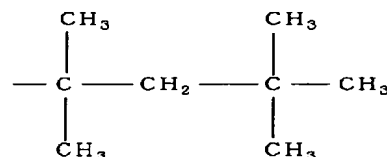
【0031】本発明で用いられるモノアゾ化合物は、上記式(a)、(b)、(c)で示される化合物であることが、帯電の立ち上がりや、画像濃度、カブリ、画質など現像性の安定を図るために好ましい。

【0032】また、上記各モノアゾ化合物は、その分子中に少なくとも1つのアルキル基を置換基として有するものであれば、そのアルキル基の位置は特に限定されないが、上記式(b)においてR<sub>15</sub>～R<sub>18</sub>の位置、更にはR<sub>15</sub>の位置にアルキル基を有することが、安定した帯電

性をトナーに付与するという点から特に好ましい。

【0033】上記モノアゾ化合物のうち、中でも炭素数4～12のアルキル基を置換基として有するモノアゾ化合物が、高い帯電量を得、高画像濃度、忠実な潜像再現を得るために好ましい。炭素数4～12のアルキル基を置換基として有するモノアゾ化合物は、アルキル基の作用によりトナー中の結着樹脂との相溶性がより向上し、トナーの帯電性が安定する。より好ましくは炭素数4～12の3級炭素を有するアルキル基を置換基として有するモノアゾ化合物であり、更に好ましくは炭素数6～10の3級炭素を有するアルキル基を置換基として有するモノアゾ化合物、最も好ましくは

#### 【外14】



【0034】を置換基として有するモノアゾ化合物であって、帯電保持能力が高まり、経時による変化がより小さくなり、また、トナー中でのより均一な分散が可能となり、トナーの帯電性がより均一なものとなる。また、アルキル基と共に、ハロゲン原子を置換基として1つ以上有していることも、化合物内の帯電分布を安定化させるという点において好ましい。

【0035】このようなモノアゾ化合物は、ジアゾ化カップリング反応により得ることができる。

【0036】また、本発明のアゾ鉄化合物は、結晶性であることが、トナーの長期の耐久使用時の現像性の低下を抑えられるという点において好ましい。アゾ鉄化合物が結晶性であることによって比較的硬くなり、長期の使用による劣化を抑えられる。また、硬いことによってトナー表面の摩擦帯電性も向上し、より高い現像性をトナーにもたらしすることができる。従来、結晶性のアゾ鉄化合物をトナーに用いると、硬いために感光体を傷つけたりトナー粒子から脱落しやすい等の問題点があったが、本発明のアゾ鉄化合物はアルキル基を有しているのでトナー中で十分な分散性が得られ、アゾ鉄化合物のトナーからの脱落を抑制し、且つ、耐久使用時にトナー表面でのアゾ鉄化合物の露出度が増加することを抑えられるので、感光体に傷をつけることもない。

【0037】また、上記のような2種類のワックスにより、トナーの可塑性と離型性をコントロールし、且つ、アゾ鉄化合物の脱落が抑制されているために、転写材定着後のトナー面接触部材、特に排紙部搬送コロ部材等への、CA剤起因のトナー汚染を防ぐことが可能となり、紙等の転写材への部材トナー跡等の画像弊害を防止することが可能となる。

【0038】アゾ系鉄化合物が結晶性であることは、アゾ鉄化合物のX線回折スペクトルを分析することによっ

10

20

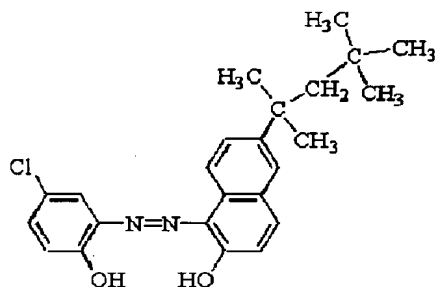
30

40

50

て確認できる。X線回折スペクトルが結晶性であることを示すというのは、X線回折パターンが図1のように顕著な回折ピークを示すことと定義する。これは、 $2\theta = 5^\circ$  乃至  $30^\circ$  ( $\theta$ はブラッグ角)の範囲におけるアゾ鉄化合物のX線回折スペクトルについて複数のピークを有するものである。好ましくは、 $2\theta = 10^\circ$  乃至  $25^\circ$  ( $\theta$ はブラッグ角)の範囲におけるアゾ鉄化合物のX線回折スペクトルについて  $5^\circ$  毎の範囲で1つ以上のピークを有するものである。複数の回折ピークが得られる場合、結晶化度が計算でき、多重ピーク分離法により算出した全体の強度の総計に対する結晶部分の強度の総計の比率(結晶化度)が50%を超えるものが好ましい。結晶性であることの効果は、結晶化度が大きいほど高く、より良い耐久性を得るためには、結晶化度が55%以上であることがより好ましく、更に60%以上が好ましい。

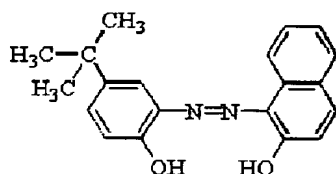
【0039】アゾ鉄化合物が結晶性のものであるかどうか\*



(化合物 1)

【0042】

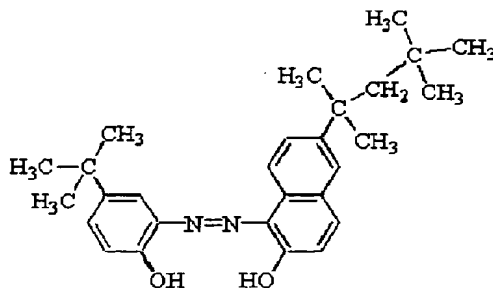
【外16】



(化合物 2)

※ 【0043】

※ 【外17】



(化合物 3)

【0044】

【外18】

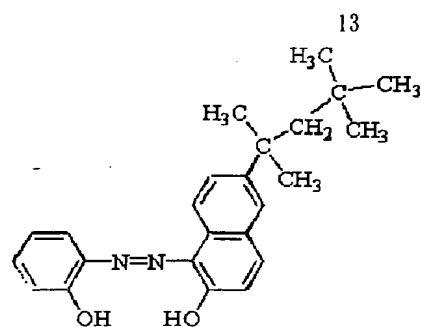
\* かの確認は、例えば次の条件で測定することができる。

【0040】例えば株式会社マックスサイエンス社製のX線回折装置 MXPシステムにより、CuK $\alpha$ 線によるX線回折スペクトルを測定する。そのX線回折スペクトルを  $2\theta = 5^\circ$  乃至  $30^\circ$  の範囲 ( $\theta$ はブラッグ角)でスムージング処理したスペクトルを更に全体のスペクトルと結晶部分のスペクトルに分離する。その分離したチャートの各スペクトルについて  $2\theta = 5^\circ$  乃至  $30^\circ$  の範囲 ( $\theta$ はブラッグ角)で結晶化度測定法により全体の強度の総計、及び結晶部分の強度の総計を求め、以下の式により結晶化度を算出する。

【0041】結晶化度(%) = (結晶部分の強度の総計 / 全体の強度の総計)  $\times 100$

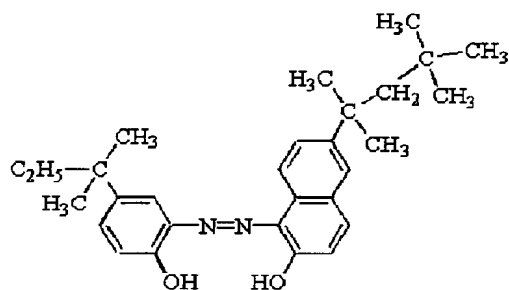
以下に、本発明で好ましく用いられるモノアゾ化合物の具体例を挙げる。

【外15】



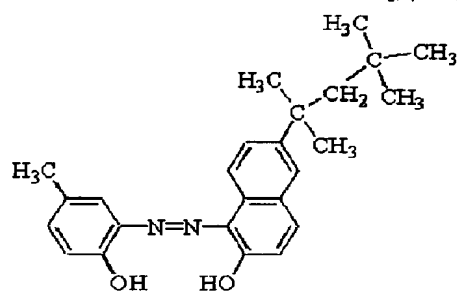
【0045】

【外19】



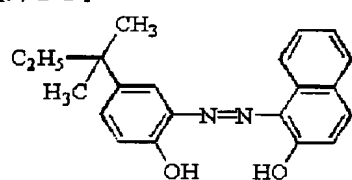
【0046】

【外20】

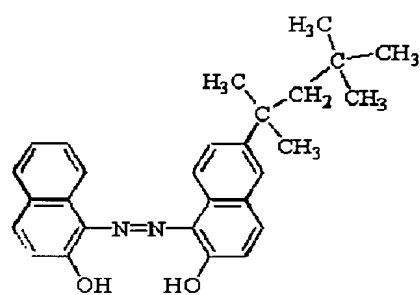


【0047】

【外21】

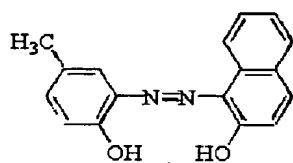


30



【0048】

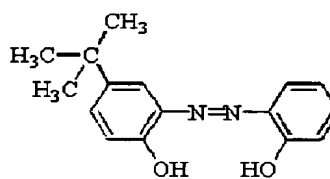
【外22】



\* 【0050】

【外24】

40



【0049】

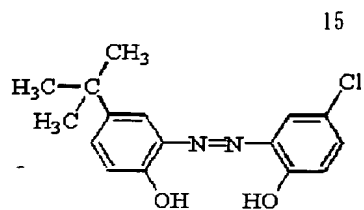
【外23】

\*

【0051】

【外25】

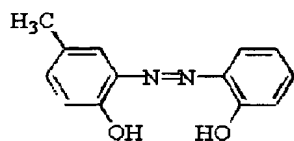




〈化合物 11〉

【0052】

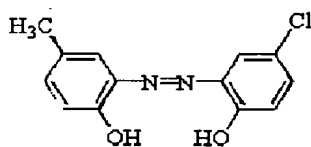
【外26】



〈化合物 12〉

【0053】

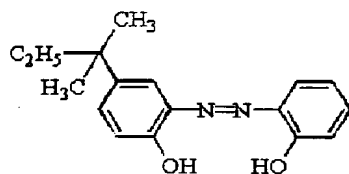
【外27】



〈化合物 13〉

【0054】

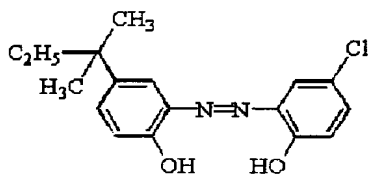
【外28】



〈化合物 14〉

【0055】

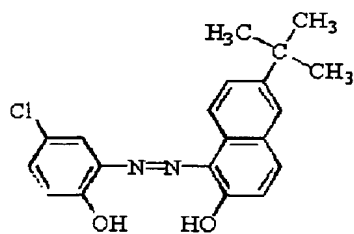
【外29】



〈化合物 15〉

【0056】

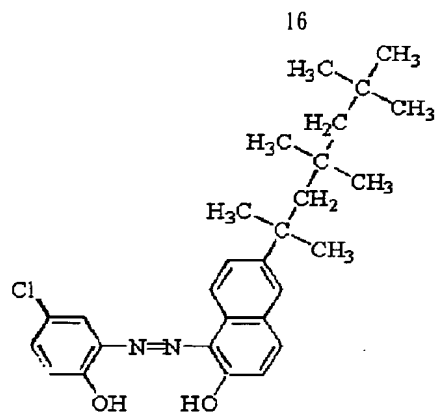
【外30】



〈化合物 16〉

【0057】

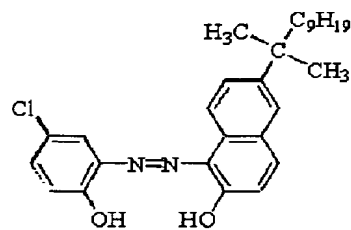
【外31】



〈化合物 17〉

\* 【0058】

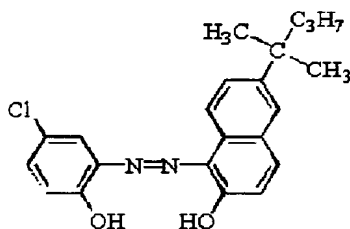
【外32】



〈化合物 18〉

【0059】

【外33】

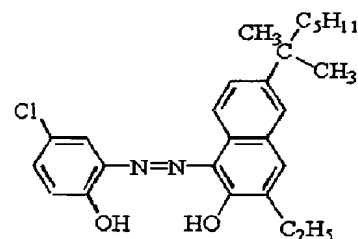


〈化合物 19〉

30

【0060】

【外34】

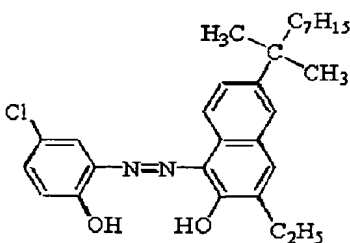


〈化合物 20〉

【0061】

40

【外35】

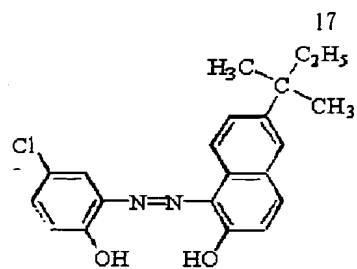


〈化合物 21〉

\*

【0062】

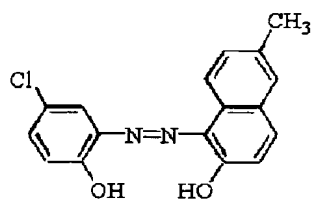
【外36】



【0063】

【外37】

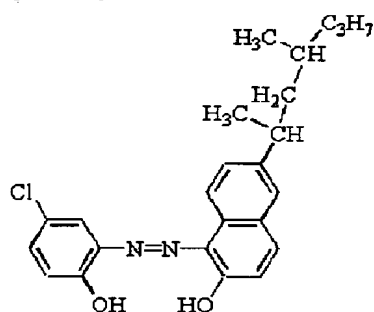
〈化合物 22〉



【0064】

【外38】

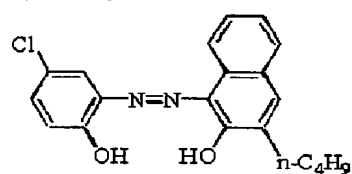
〈化合物 23〉



【0065】

【外39】

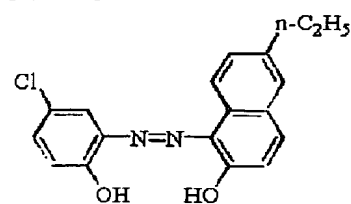
〈化合物 24〉



【0066】

【外40】

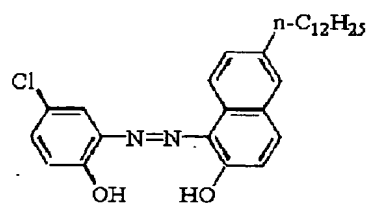
〈化合物 25〉



【0067】

【外41】

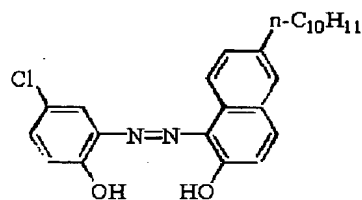
〈化合物 26〉



〈化合物 27〉

\* 【0068】

【外42】

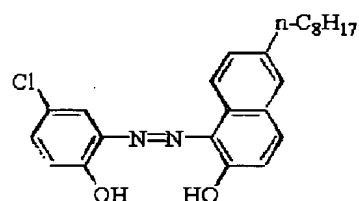


〈化合物 28〉

【0069】

【外43】

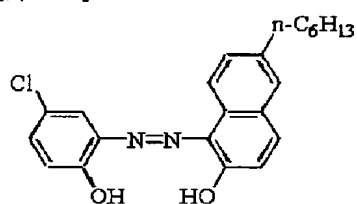
10



〈化合物 29〉

【0070】

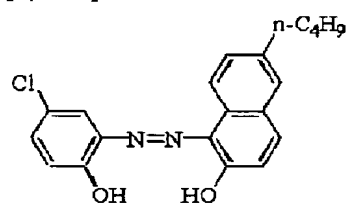
【外44】



〈化合物 30〉

【0071】

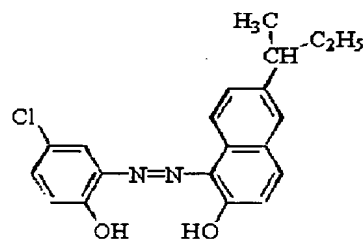
【外45】



〈化合物 31〉

【0072】

【外46】

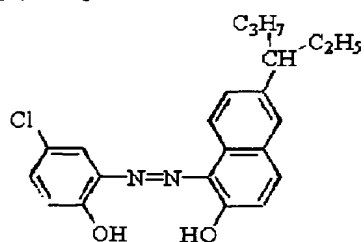


〈化合物 32〉

【0073】

【外47】

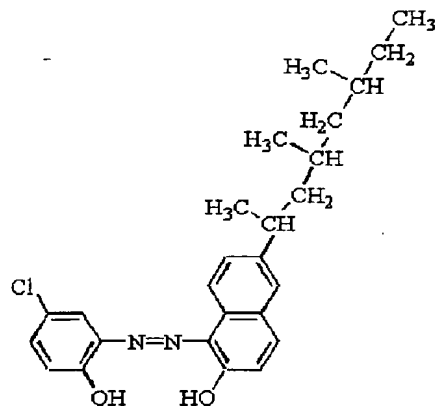
\*



〈化合物 33〉

【0074】

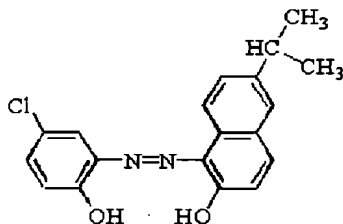
【外48】



(化合物 34)

【0075】

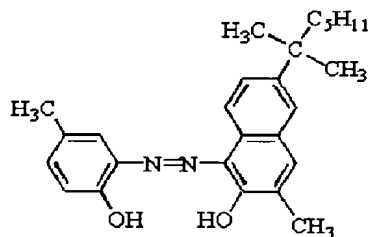
【外49】



(化合物 35)

【0076】

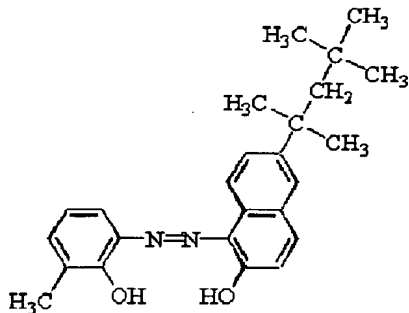
【外50】



(化合物 36)

【0077】

【外51】



(化合物 37)

【0078】本発明で用いられるアゾ鉄化合物は、鉄とモノアゾ化合物の反応生成物であって、上記モノアゾ化合物が鉄原子に配位したアゾ鉄化合物である。このアゾ鉄化合物は鉄錯体、鉄錯塩、あるいはこれらの混合物であり、上記一般式 (d)、(e)、(f) 等で表せるアゾ鉄化合物から選ばれるアゾ鉄化合物あるいはこれらの

混合物である。

【0079】本発明においては、アルキル基を有するモノアゾ化合物と鉄が反応していることによって、他の金属を用いた場合と比べて熱的、経時的により安定した化合物となり、トナーに良好な帯電性能を付与することができる。

【0080】本発明で用いられるアゾ鉄化合物は、鉄原子と結合可能なモノアゾ化合物を、水および／または有機溶媒中（好ましくは有機溶媒中）で鉄化剤と反応させることにより得ることができる。

【0081】一般に、有機溶媒中で得られた反応生成物は、濾過後水洗するか、適当量の水に分散させ析出物を濾取して水洗し、乾燥させることにより取り出すことができる。このような鉄化反応に用いる有機溶媒の例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル（モノグライム）、ジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグライム）、エチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル（トリグライム）、テトラエチレングリコールジメチルエーテル（テトラグライム）、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール系、エーテル系、及びグリコール系有機溶媒；N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスホキシド等の非プロトン性極性溶媒などの水に可溶な有機溶媒を挙げることができる。上記有機溶媒として好ましいものは、イソプロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル（メチルセロソルブ）、エチレングリコールモノエチルエーテル（エチルセロソルブ）、エチレングリコールであり、結晶性のアゾ鉄化合物を合成するという点において好ましい。また、他の溶媒中で得られたアゾ鉄化合物を、上記有機溶媒中で再結晶させることも好ましい。

【0082】この有機溶媒の使用量は特に限定されるものではないが、配位子として用いられる上記モノアゾ化合物に対して質量比で2～5倍量である。

【0083】前記鉄化剤として好適なものの例としては、塩化第二鉄、硫酸第二鉄、硝酸第二鉄等が挙げられる。鉄化剤は、一般に、配位子となるモノアゾ化合物1モルに対して、鉄原子当量で1/3～2当量、好ましくは1/2～2/3当量が用いられる。

【0084】本発明におけるアゾ鉄化合物をトナーに含有させる方法としては、トナー内部に添加する（内添する）方法と外添する方法とがある。内添する場合のアゾ鉄化合物の好ましい添加量としては、結着樹脂100質量部に対して0.1～10質量部、より好ましくは0.5～5質量部である。また、外添する場合のアゾ鉄化合

物の添加量は 0.01~5 質量部が好ましく、より好ましくは 0.05~3 質量部である。上記アゾ鉄化合物をトナーに外添する場合には、このアゾ鉄化合物がメカノケミカル的にトナー表面に固着されていることが特に好ましい。

【0085】また、本発明の化合物は従来技術の説明において述べたものを始めとして、従来よりトナーに一般に用いられる公知の荷電制御剤と組み合わせて使用してもよい。例えば、他の有機金属錯体、金属塩、キレート化合物などがあり、具体的にはアセチルアセトン金属錯体、ヒドロキシカルボン酸金属錯体、ポリカルボン酸金属錯体、ポリオール金属錯体などが挙げられる。その他、カルボン酸の金属塩、カルボン酸無水物、エステル類などのカルボン酸誘導体や芳香族系化合物の縮合体などもあげられる。またビスフェノール類、カリックスアレーンなどのフェノール誘導体なども用いられる。

#### 【0086】(2) ワックス

次に、本発明に用いられるワックス成分について説明する。

【0087】本発明に使用するアゾ鉄化合物は、2 種類以上の融点の異なるワックス、または、2 種類以上の組成の異なるワックスと用いると、優れた効果が得られる。すなわち、上記のような 2 種類のワックスにより、トナーを可塑化する効果と離型作用を与える効果が程よく調整することが出来るようになり、可塑化されたトナー中にアゾ鉄化合物がよりよく分散されるようになるため、アゾ鉄化合物の帯電性に与える効果もより鮮明に発揮される様になるためである。

【0088】また、本発明のアゾ鉄化合物は結晶性であることが過度の可塑性を抑えることができ、その結果、耐ブロッキング性の劣化を防止することができる点で好ましい。

【0089】また、本発明のアゾ鉄化合物は良好に分散されると、帯電能力が更に向上することができるが、しかしながら、一般にアゾ化合物は良好に分散されると離型性を低下させる様に作用させる場合があり、離型性を高度に保つためにはワックス成分により離型作用を補うことが好ましい。

【0090】本発明に用いるワックス成分のトナー中の含有量は、結着樹脂成分 100 質量部に対して、0.2~20 質量部であることが必要である。ワックスの含有量は好ましくは結着樹脂成分 100 質量部に対して 0.5~15 質量部であり、より好ましくは、1.0~15 質量部である。ワックスの含有量が上記範囲よりも少なすぎる場合には、ワックスの離型効果を十分に発揮することができないため高温での耐オフセット性が得られず、また、被定着材へのトナーの定着性も悪化することがある。また、上記含有量が上記範囲よりも多すぎる場合には、トナー中にワックス成分を均一に分散させることが困難となるため、トナーの帯電性に影響を与え、よ

って好ましい画像濃度が得られなかったり、不良帯電によるかぶりも増加することがある。

【0091】本発明に用いられるワックスには次のようなものがある。例えば低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、ポリオレフィン共重合体、ポリオレフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、フィッシュアトロプシュワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物；または、それらのブロック共重合体；キャンデリラワックス、カルナバワックス、木ろう、ホホバろうの如き植物系ワックス；みつろう、ラノリン、鯨ろうの如き動物系ワックス；オゾケライト、セレシン、ペトロラクタムの如き鉱物系ワックス；モンタン酸エステルワックス、カスターワックスの如き脂肪酸エステルを主成分とするワックス類；脱酸カルナバワックスの如き脂肪酸エステルを一部または全部を脱酸化したものが挙げられる。さらに、パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸、あるいは更に長鎖のアルキル基を有する長鎖アルキルカルボン酸類の如き飽和直鎖脂肪酸；ブラシジン酸、エレオステアリン酸、バリナリン酸の如き不飽和脂肪酸；ステアリルアルコール、エイコシルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコール、あるいは更に長鎖のアルキル基を有する長鎖アルキルアルコールの如き飽和アルコール；ソルビトールの如き多価アルコール；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミドの如き脂肪酸アミド；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミドの如き飽和脂肪酸ビスアミド；エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N, N'-ジオレイルアジピン酸アミド、N, N'-ジオレイルセバシン酸アミドの如き不飽和脂肪酸アミド類；m-キシレンビスステアリン酸アミド、N, N'-ジステアリルイソフタル酸アミドの如き芳香族系ビスアミド；ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムの如き脂肪酸金属塩（一般に金属石けんといわれているもの）；脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸の如きビニル系モノマーを用いてグラフト化させたワックス；ベヘニン酸モノグリセリドの如き脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物；植物性油脂を水素添加することによって得られるヒドロキシル基を有するメチルエステル化合物が挙げられる。

【0092】好ましく用いられるワックスとしては、オレフィンを高圧下でラジカル重合したポリオレフィン；高分子量ポリオレフィン重合時に得られる低分子量副生成物を精製したポリオレフィン；低圧下でチーグラー触媒、メタロセン触媒の如き触媒を用いて重合したポリオレフィン；放射線、電磁波または光を利用して重合した

ポリオレフィン；高分子量ポリオレフィンを熱分解して得られる低分子量ポリオレフィン；パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュートロブシュワックス；ジントール法、ヒドロコール法、アーゲ法等により合成される合成炭化水素ワックス；炭素数1個の化合物をモノマーとする合成ワックス、水酸基またはカルボキシル基の如き官能基を有する炭化水素系ワックス；炭化水素系ワックスと官能基を有する炭化水素系ワックスとの混合物；これらのワックスを母体としてスチレン、マレイン酸エステル、アクリレート、メタクリレート、無水マレイン酸の如きビニルモノマーでグラフト変性したワックスが挙げられる。

【0093】また、これらのワックスを、プレス発汗法、溶剤法、再結晶法、真空蒸留法、超臨界ガス抽出法または融液晶析法を用いて分子量分布をシャープにしたものや低分子量固形脂肪酸、低分子量固形アルコール、低分子量固形化合物、その他の不純物を除去したものも好ましく用いられる。

【0094】本発明の第1の態様では、融点の異なる2種類以上のワックスを用いることを特徴とする。同様構造のワックスの場合、相対的に融点の低いワックスが可塑化作用を発揮し、融点の高いワックスが離型作用に対する効果を発揮する。すなわち、融点の低いワックスがトナーの低温定着性に寄与し、融点の高いワックスが耐高温オフセット性に寄与する。

【0095】これら2種以上のワックスの融点の差が10℃～100℃の場合に、上記機能分離を効果的に発現させることができる。この融点の差は、より好ましくは20～80℃である。上記融点の差が上記範囲よりも小さすぎると機能分離効果が表れにくく、また融点の差が上記範囲よりも大きすぎると相互作用による機能の強調が行われにくい。

【0096】また、融点の異なる2種以上のワックスのうち、相対的に低融点のワックスとしては、融点が60～120℃のワックスを用いることが好ましい。また、相対的に高融点のワックスとしては、融点が100～160℃のワックスを用いることが好ましい。

【0097】このような融点の異なる2種以上のワックスは、例えば本発明で用いることができる上述の各ワックスのうち融点の異なるものを任意に組み合わせて用いることができる。

【0098】また、本発明の第2の態様では、組成の異なる2種類以上のワックスを用いることを特徴とする。本発明において「組成の異なる」とは、ワックスを構成\*

温度曲線：昇温Ⅰ（20℃→180℃、昇温速度10℃/min.）

降温Ⅰ（180℃→10℃、降温速度10℃/min.）

昇温Ⅱ（10℃→180℃、昇温速度10℃/min.）

昇温Ⅱで測定される吸熱ピーク温度を融点とする。

【0105】上記ワックスの25℃における針入度は10mm未満であることが好ましい。さらに好ましくは、

\* する元素およびその化合比、または分子構造が異なることである。このような組成の異なる2種類以上のワックスの組み合わせとしては、例えば、直鎖構造を有するものと枝分かれ構造を有するもの；極性基を有するものと無極性のもの；ワックスを構成する主成分とは異なる成分で変性されたものと未変性のもの等が挙げられる。

【0099】ワックスは、相対的に枝分かれ構造のもの、官能基等の極性基を有するもの、および主成分とは異なる成分で変性されたものが可塑作用を発揮し、トナーの低温定着性に寄与する。また、より直鎖構造のもの、官能基を有しない無極性のものや未変性のストレートなものが離型作用を発揮し、トナーの耐オフセット性に寄与する。

【0100】組成の異なる2種のワックスは、例えば本発明で用いることができる上述の各ワックスのうち組成の異なるものを任意に組み合わせて用いることができ、特に限定されないが、好ましい組み合わせとしては以下のものが挙げられる。例えば、エチレンを主成分とするポリエチレンホモポリマーまたはコポリマーとエチレン以外のオレフィンを主成分とするポリオレフィンホモポリマーまたはコポリマーの組合せ；ポリオレフィンとグラフト変性ポリオレフィンの組合せ；アルコールワックス、脂肪酸ワックスまたはエステルワックスと炭化水素系ワックスの組合せ；フィッシュートロブシュワックスまたはポリオレフィンワックスとパラフィンワックスまたはマイクロクリスタリンワックスの組合せ；フィッシュートロブシュワックスとポリオレフィンワックスの組合せ；パラフィンワックスとマイクロクリスタリンワックスの組合せ；カルナバワックス、キャンデリラワックス、ライスワックスまたはモンタンワックスと炭化水素系ワックスの組合せが挙げられる。

【0101】以上のように、融点の異なる2種類以上のワックスまたは組成の異なる2種類以上のワックスを用いることにより、優れた現像特性、定着特性を高度に発揮することができる。

【0102】本発明においてワックス成分の融点の測定は示差熱分析測定装置（DSC測定装置）、DSC-7（パーキンエルマー社製）を用い、下記の条件にて測定した。

【0103】

試料：5～20mg、好ましくは10mg

測定法：試料をアルミパン中に入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用いる。

【0104】

8mm以下である。針入度が上記範囲より大きすぎる場合には、高温における耐オフセット性能を悪化させ、更にはトナーの粉体流動性や凝集性に悪影響を及ぼし、フ

エーディング現象やかぶり等が悪化し、好ましくない。

【0106】なお、ワックスの針入度を上記範囲とするには、各種手法が考えられるが、ワックスの分子量、分子量分布、密度、組成成分等を調整する方法が例として挙げられる。上記各パラメーターを変化させたときのワックスの針入度をそれぞれ測定することにより、上記範囲の針入度を有するワックスを得ることができる。

【0107】なお、本発明におけるワックスの針入度の測定は、JIS K-2207に準拠して測定することができる。具体的には、直径約1mmで頂角9°の円錐形先端を持つ針を一定荷重で貫入させたときの一定時間当りの貫入深さを0.1mmの単位で表した数値である。本発明における針入度の測定条件は、試料温度25℃、荷重100g、貫入時間5秒である。

【0108】上記ワックスは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定される数平均分子量(Mn)がポリエチレン換算で100~3000であることが好ましく、300~2000であることが更に好ましい。

【0109】Mnが上記範囲よりも小さすぎる場合には、トナーに十分な離型効果を付与することが困難となり、また、トナー中にワックスを良好に分散させることも困難となる。また、Mnが上記範囲よりも大きすぎる場合には、トナーの定着性に悪影響を与えるため、好ましくない。

【0110】本発明における分子量の測定は、以下の方法により行なうことができる。

#### 【0111】

<ワックスのGPCによる数平均分子量の測定方法>

装置 : GPC-150C (ウォーターズ社製)

カラム : GMH-HT (東ソー社製) の2連

温度 : 135℃

溶媒 : o-ジクロロベンゼン (0.1%アイオノール添加)

流速 : 1.0ml/min.

試料 : 濃度0.15重量%の試料を0.4ml注入

以上の条件で測定し、試料の分子量算出にあたっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用する。使用する単分散ポリスチレンの標準試料として、東ソー製のTSK Standard POLYSTYRENE A-500、A-1000、A-2500、A-5000、F-1、F-2、F-4、F-10、F-20、F-40、F-80、F-128、F-288、F-450、F-850を用いる。更に、ワックスの分子量は、Mark-Houwink粘度式から導き出される換算式で換算することによって算出される。

#### 【0112】(3) トナー

以下、上述したアゾ鉄化合物およびワックスを含有する本発明のトナーについて説明する。

【0113】本発明のトナーは、さらに重合体成分を有する結着樹脂を含有する。本発明に使用される結着樹脂

の種類としては、例えば、ポリスチレン、ポリ-p-クロロスチレンスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体等のスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂等が使用できる。また、架橋されたスチレン系樹脂も好ましい結着樹脂である。

【0114】スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のような二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体；例えば、マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチル、等のような二重結合を有するジカルボン酸及びその置換体；例えば、塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニル等のようなビニルエステル類、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン等のようなエチレン系オレフィン類；例えば、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン等のようなビニルケトン類；例えば、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のようなビニルエーテル類；等のビニル単量体が単独もしくは組み合わせて用いられる。ここで架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられ、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等のような芳香族ジビニル化合物；例えば、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート等のような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホン等のジビニル化合物、；及び3個以上のビニル基を有する化合物；が単独もしくは混合物として使用

できる。

【0115】本発明のトナーは、磁性材料を含有した磁性トナーとして用いられることが好ましい。使用できる磁性材料としては、鉄、コバルト、ニッケル、銅、マグネシウム、マンガン、アルミニウム、ケイ素などの元素を含む金属酸化物などがある。これら磁性体は窒素吸着法によるBET比表面積が好ましくは $1 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $2.5 \sim 12 \text{ m}^2/\text{g}$ の粒子として用いられるのが好ましい。また、磁性体のモース硬度は5～7であることが好ましい。上記磁性体の形状としては、8面体、6面体、球形、針状、鱗片状などがあるが、8面体、6面体、球形等の異方性の少ないものが好ましい。等方性の形状を有するものは、結着樹脂・ワックスに対しても、良好な分散を達成することができるからである。

【0116】磁性体の平均粒径としては $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 0.6 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.1 \sim 0.4 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

【0117】上記磁性体は、トナー結着樹脂100質量部に対し60～200質量部添加するのが好ましく、より好ましくは60～150質量部である。上記磁性体の添加量が上記範囲より少なすぎると現像部位へのトナーの搬送性が不十分となり現像剤担持体上の現像剤層の厚さにむらが生じ、画像むらの原因となる傾向がある。さらに、現像剤の帯電の過剰な上昇に起因する画像濃度の低下が生じ易い傾向がある。また、磁性体の添加量が上記範囲よりも多すぎると、現像剤の帯電を充分に行なえなくなるために、画像濃度の低下が生じやすくなることがある。

【0118】また、本発明のトナーには、環境安定性、帯電安定性、現像性、流動性、保存性向上のため、無機微粉体または疎水性無機微粉体が混合されていることが好ましい。例えば、シリカ微粉末、酸化チタン微粉末又はそれらの疎水化合物が挙げられる。それらは、単独あるいは併用して用いることが好ましい。

【0119】シリカ微粉体はケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法又はヒュームドシリカと称される乾式シリカ、及び水ガラス等から製造されるいわゆる湿式シリカの両者が使用可能であるが、表面及び内部にあるシラノール基が少なく、また $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 等の製造残渣の少ない乾式シリカの方が好ましい。また乾式シリカにおいては、製造工程において例えば、塩化アルミニウム、塩化チタン等、他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによって、シリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得る事も可能でありそれらも包含する。

【0120】さらにシリカ微粉体は疎水化処理されているものが好ましい。疎水化処理するには、シリカ微粉体と反応あるいは物理吸着する有機ケイ素化合物等で化学

的に処理することによって付与される。好ましい方法としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された乾式シリカ微粉体をシランカップリング剤で処理した後、あるいはシランカップリング剤で処理すると同時にシリコンオイルのごとき有機ケイ素化合物で処理する方法が挙げられる。

【0121】疎水化処理に使用されるシランカップリング剤としては、例えばヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルフェニルジクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、ブロムメチルジメチルクロロシラン、 $\alpha$ -クロロエチルトリクロロシラン、 $\beta$ -クロロエチルトリクロロシラン、クロルメチルジメチルクロロシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシロキサン及び1分子当たり2から12個のシロキサン単位を有し末端に位置する単位にそれぞれ1個までのケイ素原子に結合した水酸基を含有したジメチルポリシロキサン等が挙げられる。

【0122】有機ケイ素化合物としては、シリコンオイルが挙げられる。好ましいシリコンオイルとしては、 $25^\circ\text{C}$ における粘度が $30 \sim 1000 \text{ mm}^2/\text{s}$ の物が用いられ、例えばジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、 $\alpha$ -メチルスチレン変性シリコンオイル、クロルフェニルシリコンオイル、フッ素変性シリコンオイル等が特に好ましい。

【0123】シリコンオイル処理の方法としては、例えばシランカップリング剤で処理されたシリカ微粉体とシリコンオイルとをヘンシェルミキサー等の混合機を用いて直接混合してもよいし、ベースとなるシリカ微粉体にシリコンオイルを噴霧する方法を用いてもよい。あるいは適当な溶剤にシリコンオイルを溶解あるいは分散せしめた後、シリカ微粉体を加え混合し溶剤を除去する方法でもよい。

【0124】本発明のトナーには、必要に応じてシリカ微粉体又は酸化チタン微粉体以外の外部添加剤を添加してもよい。

【0125】例えば帯電補助剤、導電性付与剤、流動性付与剤、ケーキング防止剤、熱ロール定着時の離型剤、滑剤、研磨剤等の働きをする樹脂微粒子や無機微粒子などである。

【0126】例えばテフロン（登録商標）、ステアリン酸亜鉛、ポリフッ化ビニリデンのごとき滑剤、中でもポリフッ化ビニリデンが好ましい。あるいは酸化セリウ

ム、炭化ケイ素、チタン酸ストロンチウム等の研磨剤、中でもチタン酸ストロンチウムが好ましい。あるいは例えば酸化チタン、酸化アルミニウム等の流動性付与剤、中でも特に疎水性のものが好ましい。ケーキング防止剤、あるいは例えばカーボンブラック、酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化スズ等の導電性付与剤、また、逆極性の白色微粒子及び黒色微粒子を現像性向上剤として少量用いることもできる。

【0127】トナーと混合される樹脂微粒子または無機微粉体または疎水性無機微粉体などは、トナー100質量部に対して0.1～5質量部（好ましくは、0.1～3質量部）使用するのがよい。

【0128】本発明のトナーは、トナー構成材料をボールミルのごとき混合機により充分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーのごとき熱混練機を用いて熔融、捏和及び練肉し、冷却固化後粉碎及び厳密な分級を行うことにより生成することができる。

【0129】例えば混合機としては、ヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）；スーパーミキサー（カワタ社製）；リボコーン（大川原製作所社製）；ナウターミキサー、タービュライザー、サイクロミックス（ホソカワミクロン社製）；スパイラルピンミキサー（太平洋機工社製）；レーディゲミキサー（マツボー社製）が挙げられ、混練機としては、KRCニーダー（栗本鉄工所社製）；ブス・コ・ニーダー（Buss社製）；TEM型押し出し機（東芝機械社製）；TEX二軸混練機（日本製鋼所社製）；PCM混練機（池貝鉄工所社製）；三本ロールミル、ミキシングロールミル、ニーダー（井上製作所社製）；ニーデックス（三井鉱山社製）；MS式加圧ニーダー、ニダールーダー（森山製作所社製）；バンバリーミキサー（神戸製鋼所社製）が挙げられ、粉碎機としては、カウンタージェットミル、ミクロンジェット、イノマイザ（ホソカワミクロン社製）；IDS型ミル、PJMジェット粉碎機（日本ニューマチック工業社製）；クロスジェットミル（栗本鉄工所社製）；ウルマックス（日曹エンジニアリング社製）；SKジェット・\*

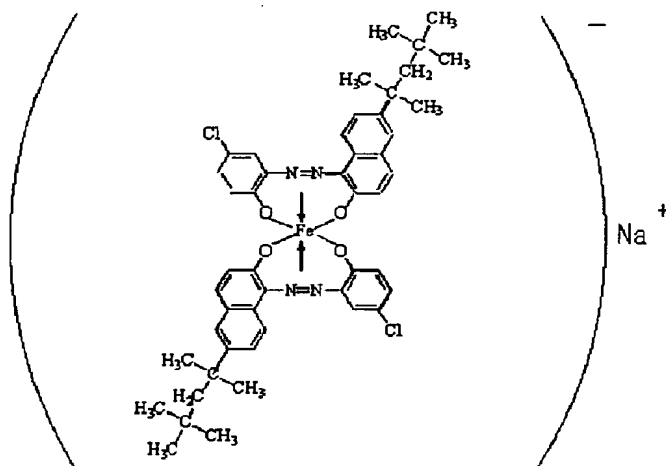
\* オー・ミル（セイシン企業社製）；クリプトロン（川崎重工業社製）；ターボミル（ターボ工業社製）が挙げられ、分級機としては、クラッシー、マイクロクラッシファイアー、スベディッククラシファイアー（セイシン企業社製）；ターボクラッシファイアー（日新エンジニアリング社製）；ミクロンセパレータ、ターボプレックス（ATP）、TSPセパレータ（ホソカワミクロン社製）；エルボージェット（日鉄鉱業社製）、ディスパーションセパレータ（日本ニューマチック工業社製）；YMマイクロカット（安川商事社製）が挙げられ、粗粒などをふるい分けるために用いられる篩い装置としては、ウルトラソニック（晃栄産業社製）；レゾナシーブ、ジャイロシフター（徳寿工作所社）；パイブラソニックシステム（ダルトン社製）；ソニクリーン（新東工業社製）；ターボスクリーナー（ターボ工業社製）；マイクロシフター（楨野産業社製）；円形振動篩い等が挙げられる。

【0130】

【実施例】以下、具体的実施例によって本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。

【0131】＜アゾ鉄化合物 製造例 1＞4-クロロ-2-アミノフェノールと6-tert-オクチル-2-ナフトールの一般的なジアゾ化カップリング反応により合成したモノアゾ化合物を、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)に加えて攪拌した。この溶液に炭酸ナトリウムを加えて70℃に昇温させ、硫酸鉄(II)・7水和物を加えて5時間反応させた。その後、室温まで放冷させた後、析出した生成物を濾取してイソプロパノール中に加え、70℃で加熱溶解した後室温まで放冷し、アゾ鉄化合物を結晶化した。この反応液を水に分散させ、ろ過・水洗し、乾燥させて、下記式(I)で表されるアゾ鉄化合物(I)を得た。アゾ鉄化合物(I)の結晶化度は68.0%であった。アゾ鉄化合物(I)のX線回折スペクトルを図1に示す。

【外52】

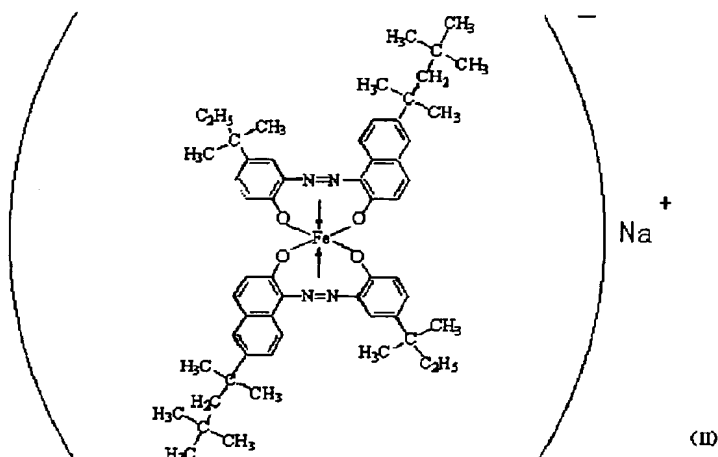




【0132】〈アゾ鉄化合物 製造例 2〉アゾ鉄化合物製造例1において、原料に4-*t*-ペンチル-2-アミノフェノールを用いた以外は、アゾ鉄化合物製造例1と同様の方法を用いて下記式 (II) で表されるアゾ鉄化合物 (I \*

\* I) を得た。アゾ鉄化合物 (II) の結晶化度は61.2%であった。

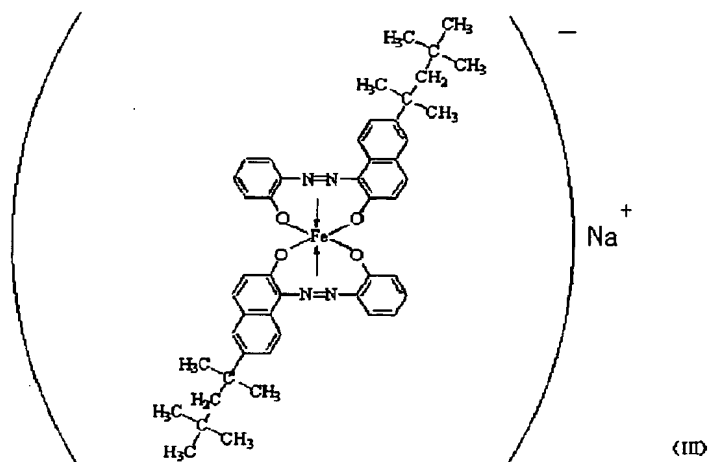
【外 5 3】



【0133】〈アゾ鉄化合物 製造例 3〉アゾ鉄化合物製造例1において、原料に2-アミノフェノールを用いた以外は、アゾ鉄化合物製造例1と同様の方法を用いて下記式 (III) で表されるアゾ鉄化合物 (III) を得 ※

※た。アゾ鉄化合物 (III) の結晶化度は63.1%であった。

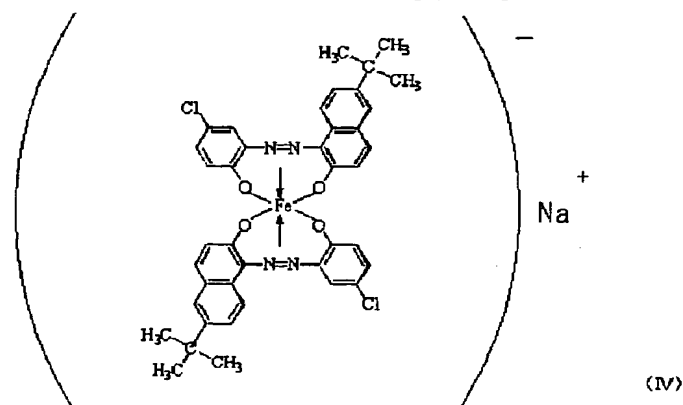
【外 5 4】



【0134】〈アゾ鉄化合物 製造例 4〉アゾ鉄化合物製造例1において、原料に6-*t*-ブチル-2-ナフトールを用いた以外は、アゾ鉄化合物製造例1と同様の方法を用 ★

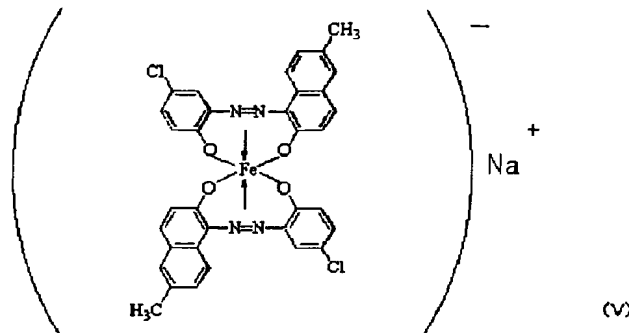
★いて下記式 (IV) で表されるアゾ鉄化合物 (IV) を得た。アゾ鉄化合物 (IV) の結晶化度は64.8%であった。

【外 5 5】

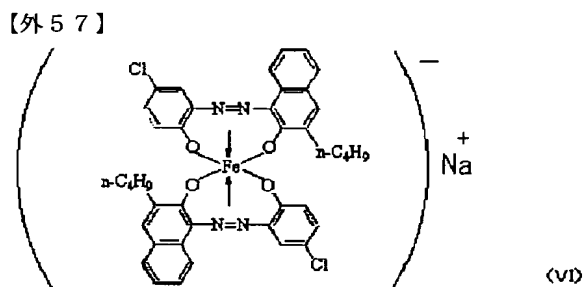


33

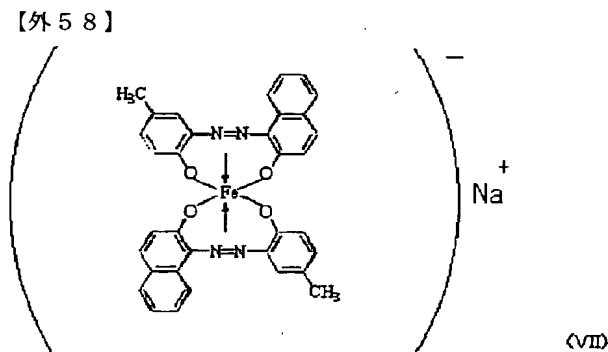
【0135】〈アゾ鉄化合物 製造例 5〉アゾ鉄化合物製造例1において、原料に6-メチル-2-ナフトールを用いた以外は、アゾ鉄化合物製造例1と同様の方法を用い \*



【0136】〈アゾ鉄化合物 製造例 6〉アゾ鉄化合物製造例1において、原料に3-n-ブチル2-ナフトールを用いた以外は、アゾ鉄化合物製造例1と同様の方法を用いて下記式 (VI) で表されるアゾ鉄化合物 (VI) を得た。アゾ鉄化合物 (VI) の結晶化度は65.8%であった。



【0137】〈アゾ鉄化合物 製造例 7〉アゾ鉄化合物製造例1において、原料に2-ナフトールと、4-メチル-2-アミノフェノールを用いた以外は、アゾ鉄化合物製造例1と同様の方法を用いて下記式 (VII) で表されるアゾ鉄化合物 (VII) を得た。アゾ鉄化合物 (VII) の結晶化度は67.2%であった。



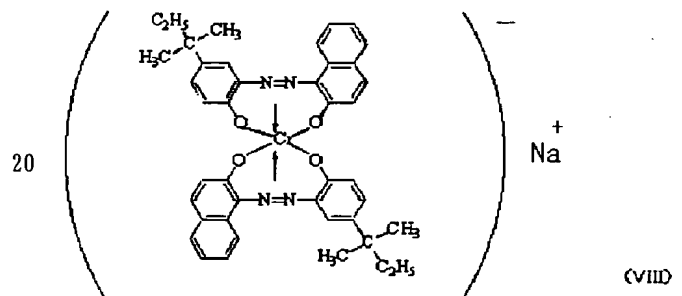
【0138】〈アゾクロム化合物 製造例 8〉アゾ鉄化合物製造例1において、2ナフトールと、4-t-ペンチル-2-アミノフェノールと、ギ酸クロム (III) を用いた以外は、アゾ鉄化合物製造例1と同様の方法を用いて下記式 (VIII) で表されるアゾクロム化合物 (VIII) を得た。アゾクロム化合物 (VIII) の結晶化度は63.7%であ\*

34

\* て下記式 (V) で表されるアゾ鉄化合物 (V) を得た。アゾ鉄化合物 (V) の結晶化度は66.1%であった。【外56】

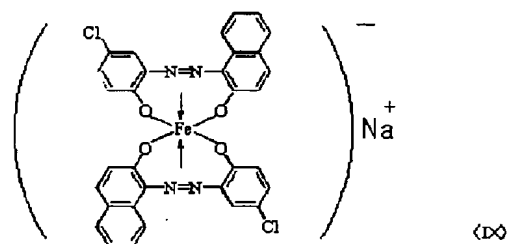
※ った。

【外59】



【0139】〈アゾ鉄化合物 製造例 9〉アゾ鉄化合物製造例1において、原料に2-ナフトールを用いた以外は、アゾ鉄化合物製造例1と同様の方法を用いて下記式 (IX) で表されるアゾ鉄化合物 (IX) を得た。アゾ鉄化合物 (IX) の結晶化度は69.6%であった。

【外60】



【0140】〈アゾ鉄化合物 製造例 10〉アゾ鉄化合物製造例7において、イソプロパノール中での結晶化過程を行わずに、N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) 中での反応液を水に分散させ、ろ過、水洗し、乾燥させて、アモルファス状のアゾ鉄化合物 (X) を得た。アゾ鉄化合物 (X) の結晶化度は13.8%であった。

【0141】(実施例1)

(1) トナーの製造

結着樹脂として、既知の方法により合成されたスチレン-アクリル酸ブチル-マレイン酸モノブチル共重合体 (ピーク分子量30000、ガラス転移点温度61℃) を100質量部、アゾ鉄化合物 (I) 2質量部、球形磁性酸化鉄100質量部、ポリプロピレンワックス (W

1) (融点 143℃、針入度 (25℃) 0.5mm、GPC により測定された数平均分子量 (Mn) (ポリエチレン換算) 1010) 3 質量部及びパラフィンワックス (W2) (融点 75℃、針入度 (25℃) 6.5mm、Mn 520) 3 質量部を予め均一に混合し、これを 130℃ に加熱された二軸エクストルーダーで熔融混練した。この混練物を冷却後、ハンマーミルで粗粉碎し、更にジェットミルで微粉碎した後、得られた粉碎物を風力分級し、重量平均径  $D_{46}$  6.5  $\mu\text{m}$  の分級粉を得た。

【0142】この分級粉 100 質量部に対し、疎水化処理シリカ微粉体 1.2 質量部を乾式混合外添し、トナー T1 を得た。トナー T1 の組成および物性を表 1 に示した。

【0143】なお、各ワックスの融点の測定は、前述の発明の実施の形態において説明した DSC 測定装置を用いる方法を用いて行なった。また、融点測定に用いる試料を 1mg とした。また、ワックスの融点および針入度に関しても同様に、発明の実施の形態において説明した方法を用いて測定した。

#### 【0144】(2) 評価

上記のようにして得られたトナー T1 を用いてプリントアウトを行ない、画像濃度、かぶり、トナーの定着性および耐オフセット性について評価を行った。

【0145】高温高湿 (32.5℃、相対湿度 80%) および低温低湿 (15℃、相対湿度 10%) の各々の環境下で、市販のレーザービームプリンター LBP-930EX (キヤノン製) を以下の構成に改造し、下記条件でプリントアウト試験を行った。トナー切れに際しては、カートリッジ上部のトナー容器部分に切り込みを設け、そこからトナーを補給することによってプリントアウト試験を続けた。一次帯電を -670V として静電潜像を形成し、感光ドラムと現像剤担持体 (磁石内包) 上の現像剤層を非接触に間隙 (290  $\mu\text{m}$ ) を設定し、交流バイアス ( $f=2000\text{Hz}$ ;  $V_{pp}=1600\text{V}$ ) 及び直流バイアス ( $V_{dc}=-500\text{V}$ ) として現像ドラムに印加した。プリントアウトの速度は、45 枚 (A4ヨコ) / 1 分となるように改造した。得られた画像を下記の項目について評価した。

#### 【0146】(a) 画像濃度

通常の複写機用普通紙 (75 g/ $\text{m}^2$ ) に 25000 枚プリントアウト終了時の画像濃度維持により評価した。尚、画像濃度は「マクベス反射濃度計」(マクベス社製) を用いて、原稿濃度が 0.00 の白地部分のプリントアウト画像に対する相対濃度を測定した。

#### 【0147】(b) カブリ

リフレクトメーター (東京電色 (株) 製) により測定した転写紙の白色度と、低温低湿 (15℃、相対湿度 10%) 環境下において、10000 枚耐久画出した後のベタ白をプリント後の転写紙の白色度との比較からカブリを算出した。

#### 【0148】(c) 排紙部コロ部材トナー汚染

高温高湿 (32.5℃、相対湿度 80%) 環境下で、通常の複写機用普通紙 (75 g/ $\text{m}^2$ ) に 100000 枚プリントアウトした後、定着排紙後の排紙搬送部にあるコロ部材へのトナー汚染の程度を評価した。

◎: 汚染なし

○: ほとんど汚染なし

△: 若干汚染している

×: ひどく汚染している

#### (d) 定着性

定着性は、低温低湿 (15℃、相対湿度 10%) 環境下において印字定着された画像に対し、50 g/ $\text{cm}^2$  の荷重をかけ、柔和な薄紙により定着画像を摺擦し、摺擦前後での画像濃度の低下率 (%) で評価した。

◎ (優): 5% 未満

○ (良): 5~10%

△ (可): 10~20%

× (不良): 20% 以上

#### (e) 耐オフセット性

耐オフセット性は、半面ベタ黒のサンプル画像をプリントアウトし、印字されていないベタ白部への画像上の汚れの程度により評価した。試験紙として複写機用普通紙 (64 g/ $\text{m}^2$ ) を使用した。

◎: 未発生

○: ほとんど発生せず

△: 若干発生した

×: ひどくオフセットが発生

評価結果を表 2 に示す。

【0149】(実施例 2) アゾ鉄化合物 (I) の代わりに、アゾ鉄化合物 (II) を 2 質量部にした以外は実施例 1 と同様にして、トナー T2 を得た。得られたトナー T2 について実施例 1 と同様の評価を行った。トナー T2 の組成および物性を表 1 に、評価結果を表 2 に示す。

【0150】(実施例 3) アゾ鉄化合物 (I) の代わりに、アゾ鉄化合物 (III) を 2 質量部にした以外は実施例 1 と同様にして、トナー T3 を得た。得られたトナー T3 について実施例 1 と同様の評価を行った。トナー T3 の組成および物性を表 1 に、評価結果を表 2 に示す。

【0151】(実施例 4) ワックス成分として、ポリエチレンワックス (W3) (融点 102℃、針入度 (25℃) 4.5mm、GPC により測定された数平均分子量 (Mn) (ポリエチレン換算) 1500) 3 質量部、及び、ポリエチレンワックス (W4) (融点 122℃、針入度 (25℃) 0.5mm、GPC により測定された数平均分子量 (Mn) (ポリエチレン換算) 2800) 3 質量部とした以外は実施例 1 と同様にして、トナー T4 を得た。得られたトナー T4 について実施例 1 と同様の評価を行った。トナー T4 の組成および物性を表 1 に、評価結果を表 2 に示す。

【0152】(実施例 5) アゾ鉄化合物 (I) の代わりに

に、アゾ鉄化合物 (IV) を 2 質量部にした以外は実施例 1 と同様にして、トナー T 5 を得た。得られたトナー T 5 について実施例 1 と同様の評価を行った。トナー T 5 の組成および物性を表 1 に、評価結果を表 2 に示す。

【0153】(実施例 6) アゾ鉄化合物 (I) の代わりに、アゾ鉄化合物 (V) を 2 質量部にした以外は実施例 1 と同様にして、トナー T 6 を得た。得られたトナー T 6 について実施例 1 と同様の評価を行った。トナー T 6 の組成および物性を表 1 に、評価結果を表 2 に示す。

【0154】(実施例 7) アゾ鉄化合物 (I) の代わりに、モノアゾ鉄化合物 (VI) を 2 質量部にした以外は実施例 1 と同様にして、トナー T 7 を得た。得られたトナー T 7 について実施例 1 と同様の評価を行った。トナー T 7 の組成および物性を表 1 に、評価結果を表 2 に示す。

【0155】(実施例 8) アゾ鉄化合物 (I) の代わりに、アゾ鉄化合物 (VII) を 2 質量部にした以外は実施例 1 と同様にして、トナー T 8 を得た。得られたトナー T 8 について実施例 1 と同様の評価を行った。トナー T 8 の組成および物性を表 1 に、評価結果を表 2 に示す。

【0156】(実施例 9) ワックス成分として、ポリエチレンワックス (W1) を 3 質量部、パラフィンワックス W5 (融点 69℃、針入度 (25℃) 15mm、GPC により測定された数平均分子量 (Mn) (ポリエチレン換算) 460) を 3 質量部用いた以外は実施例 1 と同様にして、トナー T 9 を得た。得られたトナー T 9 について実施例 1 と同様の評価を行った。トナー T 9 の組成および物性を表 1 に、評価結果を表 2 に示す。

【0157】(実施例 10) ワックス成分として、ポリエチレンワックス (W6) (融点 128℃、針入度 (25℃) 0.1mm、GPC により測定された数平均分子量 (Mn) (ポリエチレン換算) 3300) を 3 質量部、パラフィンワックス W5 を 3 質量部以外は実施例 1 と同様にして、トナー T 10 を得た。得られたトナー T 10 について実施例 1 と同様の評価を行った。トナー T 10 の組成および物性を表 1 に、評価結果を表 2 に示す。

【0158】(実施例 11) ワックス成分として、ポリエチレンワックス (W7) (融点 116℃、針入度 (25℃) 0.2mm、GPC により測定された数平均分子量 (Mn) (ポリエチレン換算) 900) を 3 質量部

\* 部、スチレングラフト変性されたポリエチレンワックス (W8) (融点 104℃、針入度 (25℃) 1.0mm、GPC により測定された数平均分子量 (Mn) (ポリエチレン換算) 1800) を 3 質量部用いた以外は実施例 1 と同様にして、トナー T 11 を得た。得られたトナー T 11 について実施例 1 と同様の評価を行った。トナー T 11 の組成および物性を表 1 に、評価結果を表 2 に示す。

【0159】(実施例 12) ワックス成分として、ポリエチレンワックス (W3) を 3 質量部、スチレングラフト変性されたポリエチレンワックス (W8) を 3 質量部用いた以外は実施例 2 と同様にして、トナー T 12 を得た。得られたトナー T 12 について実施例 1 と同様の評価を行った。トナー T 12 の組成および物性を表 1 に、評価結果を表 2 に示す。

【0160】(比較例 1) アゾ鉄化合物 (I) の代わりに、アゾクロム化合物 (VIII) を 2 質量部用いた以外は、実施例 10 と同様にして、トナー T 13 を得た。得られたトナー T 13 について実施例 1 と同様の評価を行った。トナー T 13 の組成および物性を表 1 に、評価結果を表 2 に示す。

【0161】(比較例 2) アゾ鉄化合物 (I) の代わりに、アゾ鉄化合物 (IX) を 2 質量部用いた以外は、実施例 10 と同様にして、トナー T 14 を得た。得られたトナー T 14 について実施例 1 と同様の評価を行った。トナー T 14 の組成および物性を表 1 に、評価結果を表 2 に示す。

【0162】(比較例 3) ワックス成分として、ポリプロピレンワックス W1 を 6 質量部のみを用いた以外は、実施例 8 と同様にして、トナー T 15 を得た。得られたトナー T 15 について実施例 1 と同様の評価を行った。トナー T 15 の組成および物性を表 1 に、評価結果を表 2 に示す。

【0163】(比較例 4) アゾ鉄化合物 (VII) の代わりに、アゾ鉄化合物 (X) を 2 質量部用いた以外は、比較例 3 と同様にして、トナー T 17 を得た。得られたトナー T 17 について実施例 1 と同様の評価を行った。トナー T 17 の組成および物性を表 1 に、評価結果を表 2 に示す。

【0164】

【表 1】

	荷電制御剤		ワックス									
	化合物	重量部	第一のワックス					第二のワックス				
			種類	重量部	融点	針入度 (25℃)	Mn	種類	重量部	融点	針入度 (25℃)	Mn
実施例1	(I)	2	ポリプロピレンW1	3	143℃	0.5mm	1010	パラフィンW2	3	75℃	6.5mm	520
実施例2	(II)	2	ポリプロピレンW1	3	143℃	0.5mm	1010	パラフィンW2	3	75℃	6.5mm	520
実施例3	(III)	2	ポリプロピレンW1	3	143℃	0.5mm	1010	パラフィンW2	3	75℃	6.5mm	520
実施例4	(I)	2	ポリエチレンW3	3	102℃	4.5mm	1500	ポリエチレンW4	3	122℃	0.5mm	2800
実施例5	(IV)	2	ポリプロピレンW1	3	143℃	0.5mm	1010	パラフィンW2	3	75℃	6.5mm	520
実施例6	(V)	2	ポリプロピレンW1	3	143℃	0.5mm	1010	パラフィンW2	3	75℃	6.5mm	520
実施例7	(VI)	2	ポリプロピレンW1	3	143℃	0.5mm	1010	パラフィンW2	3	75℃	6.5mm	520
実施例8	(VII)	2	ポリプロピレンW1	3	143℃	0.5mm	1010	パラフィンW2	3	75℃	6.5mm	520
実施例9	(I)	2	ポリプロピレンW1	3	143℃	0.5mm	1010	パラフィンW5	3	69℃	15mm	460
実施例10	(I)	2	ポリエチレンW6	3	128℃	0.1mm	3300	パラフィンW5	3	69℃	15mm	460
実施例11	(I)	2	ポリエチレンW7	3	116℃	0.2mm	900	スチレングラフト変性 ポリエチレンW8	3	104℃	1.0mm	1800
実施例12	(I)	2	ポリエチレンW3	3	102℃	4.5mm	1500	スチレングラフト変性 ポリエチレンW8	3	104℃	1.0mm	1800
比較例1	(VIII)	2	ポリエチレンW6	3	128℃	0.1mm	3300	パラフィンW5	3	69℃	15mm	460
比較例2	(IX)	2	ポリエチレンW6	3	128℃	0.1mm	3300	パラフィンW5	3	69℃	15mm	460
比較例3	(VI)	2	ポリプロピレンW1	6	143℃	0.5mm	1010	-	-	-	-	-
比較例4	(X)	2	ポリプロピレンW1	6	143℃	0.5mm	1010	-	-	-	-	-

※化合物(I)~(VII)(IX)(X):アゾ鉄化合物、化合物(VII):アゾクロム化合物  
 ※VI:ポリプロピレンワックス W2,W5:パラフィンワックス W3,W4,W6,W7:ポリエチレンワックス  
 W8:スチレングラフト変性ポリエチレンワックス

【0165】

【表2】

	画像濃度				かぶり		排紙部 コロ部材 汚染	定着性	オフセット性
	高温高湿		低温低湿		低温低湿				
	初期	25000枚後	初期	25000枚後	初期	10000枚後			
実施例 1	1.36	1.33	1.43	1.41	1.3	1.4	◎	◎	◎
実施例 2	1.40	1.40	1.41	1.40	0.8	1.2	◎	◎	◎
実施例 3	1.39	1.36	1.40	1.40	1.3	1.5	◎	◎	◎
実施例 4	1.37	1.36	1.39	1.38	1.8	2.1	○	△	◎
実施例 5	1.33	1.30	1.39	1.37	1.7	2.5	◎	◎	◎
実施例 6	1.30	1.28	1.37	1.33	2.0	3.4	◎	◎	○
実施例 7	1.35	1.30	1.39	1.34	1.8	3.0	◎	◎	◎
実施例 8	1.31	1.26	1.37	1.29	2.4	3.8	○	○	○
実施例 9	1.34	1.27	1.36	1.26	1.3	2.8	○	◎	△
実施例 10	1.34	1.30	1.35	1.30	2.2	3.1	○	△	△
実施例 11	1.43	1.39	1.41	1.38	1.5	2.1	◎	◎	◎
実施例 12	1.39	1.36	1.41	1.37	1.8	2.3	◎	◎	◎
比較例 1	1.18	1.15	1.29	1.26	3.3	3.8	×	△	△
比較例 2	1.21	1.18	1.31	1.30	3.5	3.9	△	△	△
比較例 3	1.30	1.25	1.35	1.25	2.8	3.7	△	×	○
比較例 4	1.15	1.04	1.28	1.14	3.3	3.9	×	×	○

【0166】

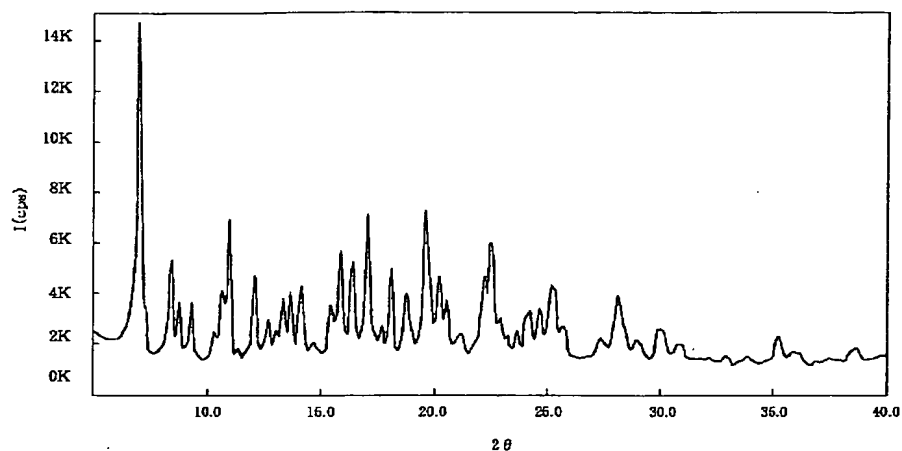
【発明の効果】以上、説明したように、本発明のトナーは、定着性及び非オフセット性のバランスに優れたトナーであり、かつ、いかなる環境下においてもかぶりの少ない高品質の画像を長期間に渡って得ることができるト

ナーを提供することにある。

【図面の簡単な説明】

【図1】アゾ鉄化合物(1)のX線回折スペクトルである。

【図1】



フロントページの続き

(72) 発明者 小川 ▲吉▼寛  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ  
ン株式会社内

(72) 発明者 山▲崎▼ 克久  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ  
ン株式会社内

(72) 発明者 中西 恒雄  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ  
ン株式会社内

(72) 発明者 平塚 香織  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ  
ン株式会社内

(72) 発明者 谷川 博英  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ  
ン株式会社内